


COMPOSITION FOR PLASTIC LENS WITH HIGH REFRACTIVE INDEX AND LENS

Patent Number: JP7242722
Publication date: 1995-09-19
Inventor(s): KAWAUCHI KEIYA; others: 02
Applicant(s): MITSUI TOATSU CHEM INC
Requested Patent:  JP7242722
Application Number: JP19940034495 19940304
Priority Number(s):
IPC Classification: C08G18/38; C08G18/75; C08G18/76; G02B1/04
EC Classification:
Equivalents: JP3238269B2

Abstract

PURPOSE: To main a composition for use in producing a urethane resin lens excellent in heat resistance and surface hardness and having reduced water absorption and a high refractive index by polymerizing a monomer mixture comprising a specific polyisocyanate, a specific polythiol, and a specific polythiol compound.

CONSTITUTION: A monomer mixture is polymerized which comprises a polyisocyanate represented by the formula (wherein X is H or methyl, R is a chlorine or bromine atom, methyl, or ethyl, m is 0-4, and n is 2-4), 1,2-bis[(2- mercaptoethyl)thio]-3mercaptopropane, and at least one member selected from an aromatic compound substituted with 5-6 mercaptomethyl groups, a cyclohexane derivative substituted with 3-4 mercaptomethyl groups 1-(2- mercaptoethoxy)-2,4-bis(mercaptomethyl)benzene, and 2,6,2'',6''-tetrakis(mercaptomethyl)-1,1': 3',1''-terphenyl.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-242722

(43) 公開日 平成7年(1995)9月19日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/38	NDQ			
18/75	NFQ			
18/76	NFH			
G 0 2 B 1/04				

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平6-34495

(22) 出願日 平成6年(1994)3月4日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 川内 啓也

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72) 発明者 笹川 勝好

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

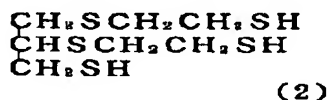
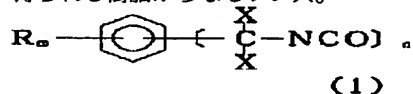
(72) 発明者 小林 誠一

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(54) 【発明の名称】 高屈折率プラスチックレンズ用組成物およびレンズ

(57) 【要約】

【構成】 一般式(1)で表されるポリイソシアナー
ト、式(2)のポリチオール、および、特定のポリチオ
ール化合物の三成分を含む単量体からなる高屈折率プ
ラスチックレンズ用組成物、および、該組成物を重合して
得られる樹脂からなるレンズ。

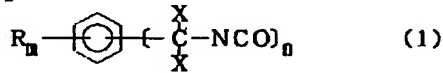


【効果】 高屈折率、低分散、軽量であり、耐候性、耐
衝撃性、耐熱性に優れ、更に、低吸湿性で、表面硬度に
優れた含硫ウレタン樹脂レンズを提供する。

1

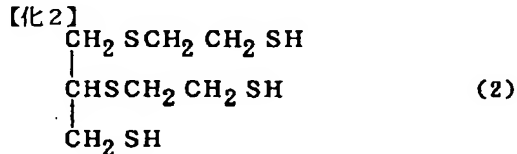
【特許請求の範囲】

【請求項1】 成分(a)として一般式(1)(化1)で表されるポリイソシアナートの少なくとも一種以上、
【化1】



(式中、Xは水素原子またはメチル基を示し、Rは塩素原子、臭素原子、メチル基またはエチル基を示し、mは0~4、nは2~4の整数を示す)

成分(b)として式(2)(化2)で表される1, 2-ビス[(2-メルカプトエチル)チオ]-3-メルカプトプロパン、



成分(c)として5個または6個のメルカプトメチル基で置換された芳香族化合物、3個または4個のメルカプトメチル基で置換されたシクロヘキサン誘導体、1-(2-メルカプトエチルオキシ)-2, 4-ビス(メルカプトメチル)ベンゼンまたは2, 6, 2'', 6''-テトラキス(メルカプトメチル)-1, 1':3, 1''-テルフェニルよりなる群から選ばれる少なくとも一種以上、の三成分を含む単量体混合物からなる高屈折率プラスチックレンズ用組成物。

【請求項2】 成分(a)がキシリレンジイソシアナートであり、成分(c)が1, 3, 5-トリス(メルカプトメチル)シクロヘキサンまたは1, 2, 4-トリス(メルカプトメチル)シクロヘキサンであることを特徴とする請求項1記載の高屈折率プラスチックレンズ用組成物。

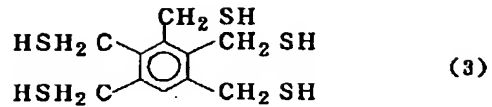
【請求項3】 NCO基とSH基が、NCO基/SH基のモル比率で、0.5~1.5であり、且つ、成分(c)がポリチオール全成分の5~70重量%である請求項4および請求項5記載の高屈折率プラスチックレンズ用組成物。

【請求項4】 請求項1~3のいずれかに記載のレンズ用組成物を重合して得られる含硫ウレタン系樹脂からなる高屈折率プラスチックレンズ。

【請求項5】 請求項1記載の高屈折率プラスチックレンズ用組成物において、成分(c)に適した式(3)(化3)で表されるペンタキス(メルカプトメチル)ベンゼン。

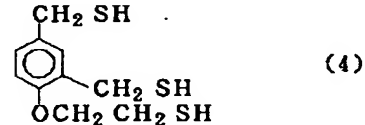
【化3】

2



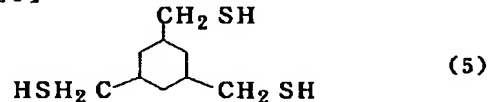
【請求項6】 請求項1記載の高屈折率プラスチックレンズ用組成物において、成分(c)に適した式(4)(化4)で表される1-(2-メルカプトエチルオキシ)-2, 4-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン。

【化4】



【請求項7】 請求項1記載の高屈折率プラスチックレンズ用組成物において、成分(c)に適した式(5)(化5)で表される1, 3, 5-トリス(メルカプトメチル)シクロヘキサン。

【化5】



【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、眼鏡用レンズ等の各種光学用レンズなどに用いられる、耐熱性に優れ、さらに、低吸水性で、表面硬度に優れた高屈折率プラスチックレンズ、および、該レンズを製造するための組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 プラスチックレンズは、無機レンズに比べて軽量で、割れにくく、染色が可能のため、近年、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学素子分野で急速に普及してきている。現在、これらの目的に広く用いられている樹脂としては、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート(以下、DACと略称する)を注型重合したDAC樹脂がある。このDAC樹脂は、軽量であること、染色性に優れていること、切削性および研磨性等の加工性が良好であること、等の特徴を有しており、ファッション性豊かなニーズに対応できるものである。しかしながら、DAC樹脂は、屈折率が無機レンズに比べて低いいため、ガラスレンズと同等の光学特性を得るには、レンズの中心厚、コバ厚、および曲率を大きくする必要があり、全体的に肉厚になることは避けられない。このため、より高い屈折率をもつレンズ用樹脂が望まれていた。

【0003】 DAC樹脂レンズよりも屈折率が高いレンズとして、ポリウレタンレンズが知られている。本発明者らは、このポリウレタンレンズとして、例えば、US

P-4775733号公報（特開昭63-46213号公報）において、キシリレンジイソシアネート化合物とポリチオール化合物との重合体からなるポリウレタンレンズを提案しており、眼鏡用レンズなどの光学用レンズに広く普及している。また、更に屈折率の高いポリウレタンレンズとして、例えば、USP-5191055号公報（特開平2-270859号公報）に記載のトリチオール化合物とポリイソシアネート化合物との重合体からなるポリウレタンレンズを提案している。しかしながら、これらのポリウレタンレンズは、一般にオレフィン基のラジカル重合型の樹脂、例えば、DAC樹脂に比べて、耐熱性が劣るため、通常、60～90℃程度の熱加工を必要とするレンズの染色や表面コートなどの後加工の際に、レンズの変形が起こり易く、熱加工温度を低く保たなければならないという欠点がある。

【0004】これに対して、ポリウレタン樹脂の耐熱性を向上させる方法としては、特開平2-275901号公報、EP408459号公報（特開平3-56525号公報）等が知られている。しかしながら、特開平2-275901号公報に記載されている2種類の脂肪族ポリチオール化合物と芳香族ポリイソシアネート化合物との重合体からなるポリウレタン樹脂は、屈折率が1.57～1.61程度と低く、また、この方法により得られるポリウレタン樹脂は、吸水率が高いため、中心厚の薄いレンズでは、吸水してレンズの中心部に変形を起こすことがある。さらに、得られる樹脂の表面硬度が低く、成型したレンズにキズがつきやすいという欠点を有している。また、EP-408459号公報に記載されている3個以上の反応基を有するポリチオール化合物とポリイソシアネート化合物との重合体からなるポリウレタン樹脂は、耐熱性が高すぎるため、通常の方法ではレンズを染色するのが困難である。

【0005】更に、チオール成分として1-(2-メルカプトエチルオキシ)-2,4-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,2,4-または1,3,5-トリス(メルカプトメチル)シクロヘキサンを単独で使用する場合には、イソシアナート成分としてキシリレンジイソシアナートを使用することは、得られるポリウレタン樹脂の耐熱性が高過ぎることによる染色性の悪さ、アップ数の低さや白濁の点から好ましくない。さらにまた、耐熱性を向上させる目的で使用されるチオール成分は、固体になることがある。例えば、本願発明において好ましく用いられるペンタキス(メルカプトメチル)ベンゼン、ヘキサキス(メルカプトメチル)ベンゼン、あるいは、2,6,2'',6''-テトラキス(メルカプトメチル)-1,1':3,1''-テルフェニルは、融点が高く、溶解性に劣るため、チオール成分として単独で使用する場合には、レンズの成型操作上、取扱いが非常に煩雑になり、作業性に劣る。

【0006】

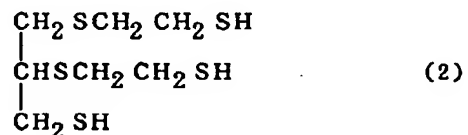
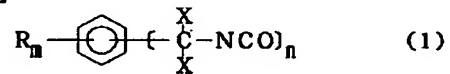
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ポリイソシアネート化合物とポリチオール化合物との重合体からなるポリウレタンレンズにおいて、その染色や表面コートなどの後加工における熱的条件の選択の自由度を高めるため、その耐熱性を向上させる方法を提供し、さらに、低吸水性で、表面硬度に優れたレンズを提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上述の課題を解決するために、鋭意検討した結果、本発明に到ったものである。即ち、本発明は、成分(a)として一般式(1)(化6)で表されるポリイソシアナートの少なくとも一種以上、成分(b)として式(2)(化6)で表される1,2-ビス[(2-メルカプトエチル)チオ]-3-メルカプトプロパン、成分(c)として5個または6個のメルカプトメチル基で置換された芳香族化合物、3個または4個のメルカプトメチル基で置換されたシクロヘキサン誘導体、1-(2-メルカプトエチルオキシ)-2,4-ビス(メルカプトメチル)ベンゼンまたは2,6,2'',6''-テトラキス(メルカプトメチル)-1,1':3,1''-テルフェニルよりなる群から選ばれる少なくとも一種以上、の三成分を含む単量体混合物からなる高屈折率プラスチックレンズ用組成物、および該組成物を重合して得られる含硫ウレタン系樹脂からなる高屈折率プラスチックレンズに関するものである。

【0008】

【化6】



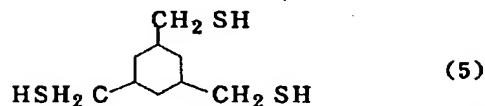
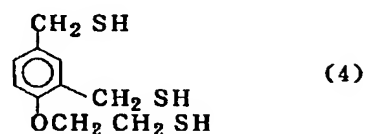
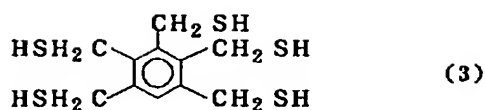
(上式中、Xは水素原子またはメチル基を示し、Rは塩素原子、臭素原子、メチル基またはエチル基を示し、mは0～4、nは2～4の整数を示す)

【0009】また、本発明は、上記の高屈折率プラスチックレンズ用組成物において、成分(c)に適した新規な化合物、即ち、式(3)(化7)で表されるペンタキス(メルカプトメチル)ベンゼン、式(4)(化7)で表される1-(2-メルカプトエチルオキシ)-2,4-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、および、式(5)(化7)で表される1,3,5-トリス(メルカプトメチル)シクロヘキサンに関するものである。

【0010】

【化7】

5



【0011】以下、本発明を詳細に説明する。本発明における成分(a)は、一般式(1)で表される化合物であり、具体的には、*o*-キシリレンジイソシアナート、*m*-キシリレンジイソシアナート、*p*-キシリレンジイソシアナート、 α , α , α' , α' -テトラメチル-*p*-キシリレンジイソシアナート、 α , α , α' , α' -テトラメチル-*m*-キシリレンジイソシアナート、1, 3, 5-トリス(イソシアナートメチル)ベンゼン、及びこれらの核塩素化物、臭素化物、メチル化物またはエチル化物等、例えば、4-クロル-*m*-キシリレンジイソシアナート、4, 5-ジクロル-*m*-キシリレンジイソシアナート、2, 3, 5, 6-テトラブロム-*p*-キシリレンジイソシアナート、4-メチル-*m*-キシリレンジイソシアナート、4-エチル-*m*-キシリレンジイソシアナート等が挙げられる。これらの一部は市販されている。成分(b)である式(2)で表される1, 2-ビス〔(2-メルカプトエチル)チオ〕-3-メルカプトプロパンは、特開平2-270859号公報に記載の方法、即ち、エピハロヒドリンと2-メルカプトエタノールを反応させ、ついでチオ尿素を反応させる方法により、容易に製造される。

【0012】成分(c)である5個または6個のメルカプトメチル基で置換された芳香族化合物としては、ペンタキス(メルカプトメチル)ベンゼン、ヘキサキス(メルカプトメチル)ベンゼン等が挙げられる。ヘキサキス(メルカプトメチル)ベンゼンは、文献記載の公知化合物であり、安価かつ容易に入手できる化合物から、文献記載の方法により簡便に製造できる。すなわち、H. J. Backer, Rec. Trav. Chim., 54, 745 (1935)に記載の方法でヘキサメチルベンゼンを臭素によりヘキサキス(プロモメチル)ベンゼンに変換し、H. J. Backer, Rec. Trav. Chim., 54, 905 (1935)に記載されている様にチオ尿素と反応後、アルカリ水溶液中での加水分解によって製造することができる。また、2, 6, 2'', 6''-テトラキス(メルカプトメチル)-1, 1':3, 1''-トリフェニルも文献記載の公知化合物であり、安価かつ容易に入手できる化合物から、文献、例えば、T. Vinod, J. Org. Chem., 55, 881 (1990)に記載の方法により簡便に製造できる。すなわち、2, 6-ジメチルプロモベンゼ

6

ンと2, 6-ジクロロヨードベンゼンをグリニャール反応により縮合させ、メチル基を*N*-ブロムスクシンイミドでプロモメチル基に変換し、チオ尿素と反応後、アルカリ水溶液中での加水分解によって製造することができる。

【0013】3個または4個のメルカプトメチル基で置換されたシクロヘキサン誘導体としては、例えば、1, 2, 3-トリス(メルカプトメチル)シクロヘキサン、1, 2, 4-トリス(メルカプトメチル)シクロヘキサン、1, 3, 5-トリス(メルカプトメチル)シクロヘキサン、1, 2, 3, 4-テトラキス(メルカプトメチル)シクロヘキサン、1, 2, 4, 5-テトラキス(メルカプトメチル)シクロヘキサン等を挙げることができる。このうち、1, 2, 4-トリス(メルカプトメチル)シクロヘキサンは文献記載の公知化合物であり、安価かつ容易に入手できる化合物から、文献、例えば、A. P. Kozikowsky, 他, J. Med. Chem., 36, 3035 (1993)に記載の方法により簡便に製造できる。すなわち、トリス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサンとチオ酢酸をアゾジカルボン酸ジイソプロピルとトリフェニルホスフィンで縮合し、チオ酢酸エステル誘導体とし、これを還元的に脱エステルして製造することができる。

【0014】本発明のレンズ用組成物において、成分(c)に適した新規な化合物であるペンタキス(メルカプトメチル)ベンゼンは、次の方法でペンタキス(プロモメチル)ベンゼンより製造することができる。すなわち、ペンタキス(プロモメチル)ベンゼンをチオ尿素と反応後、アルカリ水溶液中での加水分解によって得ることができる。ここで、チオ尿素との反応はテトラヒドロフラン、低級アルコール等の溶媒で行うことができるが、溶解度などからエタノール等が望ましい。反応は、室温以上、溶媒の沸点以下で実施可能だが、加熱還流下が望ましい。アルカリ水溶液中での加水分解では、塩基として水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウムなどを用いることができるが、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液が望ましい。加水分解反応も、室温以上、溶媒の沸点以下で実施可能だが、加熱還流下が望ましい。どちらの反応も反応時間は、通常3~10時間である。また、ペンタキス(プロモメチルベンゼン)は広く市販されているペンタメチルベンゼンを、*N*-ブロムスクシンイミドまたは臭素と反応することにより得ることができる。この時、反応溶媒として、臭素化剤に対して不活性な溶媒ならば支障なく用いることができるが、四塩化炭素などが望ましい。反応は室温以上、溶媒の沸点以下で実施可能だが、加熱還流下が望ましい。反応を促進するために、過酸化ベンゾイル等を添加したり光照射しても良い。

【0015】1-(2-メルカプトエチルオキシ)-2, 4-ビス(メルカプトメチル)ベンゼンは、次の方法で製造することができる。すなわち、ヒドロキシフタ

ル酸と 2-クロロエタノールの反応により、(2-ヒドロキシエチルオキシ)フタル酸を製造し、これを還元反応により 1-(2-ヒドロキシエチルオキシ)-2,4-ビス(ヒドロキシメチル)ベンゼンに変換、さらに臭素化剤との反応で 1-(2-ブロムエチルオキシ)-2,4-ビス(ブロムメチル)ベンゼンに変換し、チオ尿素と反応後、アルカリ水溶液中での加水分解によって得ることができる。ヒドロキシフタル酸と 2-クロロエタノールの反応は塩基の存在下を実施する。溶媒としては、水、低級アルコールなどを用いることができるが水が望ましい。反応は、溶媒の凝固点以上、沸点以下で実施可能だが、室温が望ましい。塩基として水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、ピリジンなどを用いることができるが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが望ましい。

【0016】(2-ヒドロキシエチルオキシ)フタル酸の還元反応は、ボラン・メチルスルフィド錯体、水素化リチウムアルミニウム等を用いることができるが、ボラン・メチルスルフィド錯体が望ましい。反応溶媒としてはテトラヒドロフラン、ジグリム、エーテル、ジオキサン、ジクロロメタン等を用いることが可能だが、テトラヒドロフランが望ましい。臭素化剤との反応には、臭化水素酸、三臭化リン、臭化チオニル、四臭化炭素とトリフェニルフォスフィン等を用いることができるが、三臭化リンが望ましい。試薬は原料に対して 1 等量以上を用いて実施できるが、1.5 から 2 等量の範囲が望ましい。反応溶媒としてはエーテル、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、ジクロロエタン等を用いることができるが、ジクロロエタンが望ましい。反応は氷冷下から反応溶媒の沸点以下で実施可能だが、室温が望ましい。反応時間は通常 2~2.4 時間である。ここで、チオ尿素との反応はテトラヒドロフラン、低級アルコール等の溶媒中で行うことができるが、溶解度などからエタノールなどが望ましい。反応は室温以上、溶媒の沸点以下で実施可能だが、加熱還流下が望ましい。アルカリ水溶液中での加水分解では、塩基として水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウムなどを用いることができるが、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液が望ましい。加水分解反応も室温以上、溶媒の沸点以下で実施可能だが、加熱還流下が望ましい。どちらの反応も反応時間は通常 3~10 時間である。

【0017】1,3,5-トリス(メルカプトメチル)シクロヘキサンは、次の方法で製造することができる。すなわち、市販の 1,3,5-シクロヘキサントリカルボン酸を還元反応により、1,3,5-シクロヘキサントリメタノールとし、これをさらに臭素化剤との反応で 1,3,5-トリス(ブロムメチル)シクロヘキサンに変換し、チオ尿素と反応後、アルカリ水溶液中での加水分解によって得ることができる。還元反応は、水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素ナトリウムとルイス酸、水

素化リチウムアルミニウム等を用いることができるが、水素化リチウムアルミニウムが望ましい。反応溶媒としては、テトラヒドロフラン、ジグリム、エーテル、ジオキサン等を用いることが可能だが、テトラヒドロフランが望ましい。臭素化剤との反応には、臭化水素酸、三臭化リン、臭化チオニル、四臭化炭素とトリフェニルフォスフィン等を用いることができるが、三臭化リンが望ましい。反応溶媒としては、エーテル、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、ジクロロエタン等を用いることができるが、ジクロロエタンが望ましい。反応は氷冷下から反応溶媒の沸点以下で実施可能だが、室温が望ましい。ここで、チオ尿素との反応は、テトラヒドロフラン、低級アルコール等の溶媒中で行うことができるが、溶解度などからエタノールなどが望ましい。反応は室温以上、溶媒の沸点以下で実施可能だが、加熱還流下が望ましい。アルカリ水溶液中での加水分解では、塩基として水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウムなどを用いることができるが、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液が望ましい。加水分解反応も室温以上、溶媒の沸点以下で実施可能だが、加熱還流下が望ましい。

【0018】本発明における各成分の使用割合、即ち、成分(a)の一般式(1)で表されるポリイソシアナートと、成分(b)の式(2)で表されるポリチオールおよび成分(c)のポリチオール化合物との使用割合は、NCO基/SH基のモル比率で、0.5~1.5の範囲で、好ましくは0.7~1.3、最も好ましくは0.9~1.1の範囲である。また、成分(c)のポリチオール化合物は、ポリチオール成分全体に対して、5~70重量%の範囲で、好ましくは8~60重量%、最も好ましくは10~50重量%の範囲である。この成分(c)のチオール化合物が、ポリチオール成分全体に対して、5重量%未満では十分な耐熱性の向上が得難く、また、70重量%を越えると耐熱性が高くなりすぎるため、通常の方法では容易に染色するのが困難となる、あるいは成分(c)の溶解度の点で操作が困難になる傾向がある。成分(c)のチオール化合物の使用割合は、使用される成分(a)の化合物、成分(c)の化合物によって、また得られるレンズに要求される諸物性により適宜決められる。

【0019】本発明の組成物においては、重合反応の促進のための重合触媒、耐候性改良のための紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色防止剤、蛍光染料、光安定剤、油溶染料などの添加剤を、必要に応じて、適宜加えてもよい。本発明のレンズの作製は、成分(a)の一般式

(1)で表されるポリイソシアナートの少なくとも一種以上と、成分(b)の式(2)で表されるポリチオールと、成分(c)のポリチオール化合物の少なくとも一種以上とを含む単量体混合物に、必要に応じて、添加剤を加えて、公知の注型重合法、すなわち、ガラス製または

金属製のモールドと樹脂製ガスケットを組み合わせたモールド型の中に混合液を注入し、加熱して硬化させることにより行なわれる。この時、成型後の樹脂の取り出しを容易にするために、モールドに公知の離型処理を施しても差し支えない。また、レンズの作製時における作業性を簡便にするため、成分(c)の化合物を、予め、成分(b)の化合物と混合しておいても良い。特に、成分(c)が固体である場合には、予め、成分(b)の化合物に溶解しておくことが好ましい。この場合には、成分(b)の化合物が低粘度の液体であるため、容易に、成分(c)の化合物を溶解させることができる。

【0020】注型重合における重合温度及び重合時間は、モノマーの組成、添加剤の種類、量によっても異なるが、一般的には、5~20℃から昇温を開始し、100℃~130℃程度まで8~30時間で昇温する。本発明で得られるレンズは、必要に応じて、反射防止、高硬度付与、耐摩耗性向上、耐薬品性向上、防曇性付与、あるいは、ファッショニング付与等の改良を行なうため、表面研磨、帯電防止処理、ハードコート処理、無反射コート処理、染色処理、調光処理等の物理的あるいは化学的処理を施すことができる。また、本発明で得られるレンズは、通常の分散染料を用い、水または溶媒中で容易に染色が可能である。染色の際、更に染色を容易にするために染色浴に染色助剤であるキャリアーを加えてもよい。本発明の含硫ウレタン樹脂は、極めて低分散で、高屈折率、耐熱性に優れ、かつ、無色透明であり、軽量で、耐候性、耐衝撃性に優れ、更に、低吸水性で、表面硬度に優れた特徴を有しており、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学素子材料のみでなく、グレーティング材料、塗料、接着剤の材料としても好適である。

【0021】

【実施例】以下、実施例により、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これによって何等制限されるものではない。尚、実施例中に示す部は、重量部を示す。得られたレンズの性能試験は以下の試験法により評価した。

・屈折率、アッペ数：プルフリッヒ屈折計を用い、20℃で測定した。

・外観：目視により観察した。

・耐熱性：サーモメカニカルアナライザー TAS300 (理学電機製)を用い、試験片に5g加重し、2.5℃/分で加熱して、その熱変形開始温度を測定した。

・染色性：三井東圧染料(株)製のプラスチックレンズ用分散染料であるML-Yellow、ML-Red、ML-Blue、を各々5g/Lの水溶液に調製した染色槽を使って、95℃で5分間浸漬し9mmの厚さの平板を染色した。染色後、スペクトロフォトメーター U-2000 (日立製作所製)を用いて400~700nmの透過率を測定した。総合評価として染色性が良好なものを(O)、染色性に劣るか、全く染色できないものを(X)とした。

・染色耐熱性：95℃の染色浴に5分間浸漬した後、レンズが変形しているか否かを目視により観察した。

・吸水率：JIS-K-7209に基づいて、試験片を作製し、室温で、水中に48時間浸漬し、その後の重量変化から吸水率を測定した。

・表面硬度：JIS-K-5401の塗膜用鉛筆引っ掻き試験機を使用して、鉛筆硬度を測定した。

【0022】実施例1 ペンタキス(メルカプトメチル)ベンゼンの製造

ペンタメチルベンゼン7gを、四塩化炭素500mlに溶解し、加熱還流下にてN-ブロムスクシンイミド46.2gを5回に分けて2時間ごとに加えた。N-ブロムスクシンイミドを加えるたびに、過酸化ベンゾイル0.1gを加えた。反応は直射日光の下で行い、計24時間加熱還流下に撹拌した。放冷後、濾過して濾液を減圧下に濃縮し、粗ペンタキス(ブロムメチル)ベンゼン17.9gを得た(HPLC分析より純度約87%)。これをそのままエタノール270mlに溶解し、チオ尿素13.1gを加え、加熱還流下に6時間反応した。氷冷して、析出した結晶を濾取し、これを水酸化カリウム53gを含む水250mlに溶解し、再び加熱還流下に6時間反応した。反応後、氷浴にて冷却し、20%硫酸で酸性にし、氷冷して、析出した結晶を濾取し、水洗した。大量のエタノールから再結晶して、淡黄色粉末状結晶のペンタキス(メルカプトメチル)ベンゼン5.3gを得た。融点175-8℃。

NMR (D₆-DMSO) : 7.34 ppm (s, 1H)

3.8-4.4 ppm (m, 10H)

3.0-3.5 ppm (m, 5H)

IR (KBr) : 3350, 2930, 1450, 1040 cm⁻¹

【0023】実施例2 1-(2-メルカプトエチルオキシ)-2,4-ビス(メルカプトメチル)ベンゼンの製造

ヒドロキシフタル酸15gを、水酸化ナトリウム16.5gを含む水110mlに溶解し、室温で撹拌しつつ、2-クロロエタノール16.5mlを滴下し、そのまま終夜反応後、10%硫酸で中和し、析出した(2-ヒドロキシエチルオキシ)フタル酸を濾取し乾燥した(収量15.1g)。これを、テトラヒドロフラン300mlに溶解し、ボラン・ジメチルスルフィド錯体15gを滴下し還元した。室温で24時間反応後、水にあげ、クロホルムにて抽出、水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮し、1-(2-ヒドロキシエチルオキシ)-2,4-ビス(ヒドロキシメチル)ベンゼンを無色の油状物として得た(収量9.6g)。これをそのままエーテル300ml溶解し、三臭化リン14.8gを加え、室温で終夜反応した。反応液を3回水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮して、1-(2-ブロムエチルオキシ)

ー2, 4-ビス (ブロムメチル) ベンゼンを淡黄色油状物として得た (収量2.1g)。これをエタノール50mlに溶解し、チオ尿素2.5gと、加熱還流下に16時間反応後、濃縮して得られた残さを、6%水酸化ナトリウム水溶液で加熱還流下に6時間加水分解し、10%硫酸で中和してクロロホルムで抽出した。これを水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮して、1-(2-メルカプトエチルオキシ)-2, 4-ビス (メルカプトメチル) ベンゼン1.75gを得た。

NMR (D_6 -DMSO) : 7.1-7.44 ppm (m, 3H)

4.1 ppm (m, 2H)

3.5-3.9 ppm (m, 6H)

IR (KBr) : 3300, 2850, 1660, 1320, 770 cm^{-1}

【0024】実施例3 1, 3, 5-トリス (メルカプトメチル) シクロヘキサンの製造

市販の1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボン酸20gを、水素化リチウムアルミニウム8gのテトラヒドロフラン (200ml) 懸濁液に加え、加熱還流下に8時間反応した。反応後、水を加えて処理し、濾過して、濾液を濃縮し、1, 3, 5-シクロヘキサントリメタノール11gを無色の油状物として得た。これをジクロロエタン150mlに溶解し、三臭化リン15mlを滴下した。室温で終夜反応し、反応液を3回水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮して、1, 3, 5-トリス (ブロムメチル) シクロヘキサン15gを淡黄色の油状物として得た。これをエタノール150mlに溶解し、チオ尿素9.5gを加えて加熱還流下に14時間反応した。反応液をそのまま濃縮し、得られた残さを、6%水酸化ナトリウム水溶液330mlに溶解し、加熱還流下に6時間加水分解し、10%硫酸で中和し、100mlのクロロホルムで3回抽出した。これを水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮して、1, 3, 5-トリス (メルカプトメチル) シクロヘキサン4.2gを得た。

NMR ($CDCl_3$) : 3.4-3.6 ppm (m, 3H)

2.3-2.7 ppm (m, 6H)

1.2-1.9 ppm (m, 9H)

IR (KBr) : 3250, 1650, 1540, 1370, 1120, 750 cm^{-1}

【0025】実施例4

m-キシリレンジイソシアナート 22.8部 (0.12モル)、1, 2-ビス [(2-メルカプトエチル) チオ]-3-メルカプトプロパン 17.7部 (0.068モル)、ペンタキス (メルカプトメチル) ベンゼン 2.0部 (0.0076モル)、ジブチルチンジラウレート0.01重量% (混合物の全量に対して) を混合して均一液とし、十分に脱泡した後、離型処理を施したガラスモールドとガasketよりなるモールド型に注入し

た。ついで、40℃から120℃まで徐々に昇温しながら、20時間かけて加熱硬化させた。重合終了後、徐々に冷却し、重合体をモールドより取り出した。得られた樹脂は、無色透明で、耐衝撃性に優れ、屈折率 $n_d = 1.66$ 、アッペ数 $v_d = 32$ であり、熱変形開始温度は106℃であった。95℃の染色浴で染色してもレンズは変形しなかった。染色後の透過率は、ML-Yellowで30%、ML-Redで36%、ML-Blueで45%であり、染色性の総合評価は (○) であった。48時間後の吸水率は0.02%であり、また、表面硬度はHであった。

【0026】実施例5

m-キシリレンジイソシアナート 18.3部 (0.10モル)、1, 2-ビス [(2-メルカプトエチル) チオ]-3-メルカプトプロパン 13.5部 (0.052モル)、1-(2-メルカプトエチルオキシ)-2, 4-ビス (メルカプトメチル) ベンゼン 3.2部 (0.013モル)、ジブチルチンジラウレート0.01重量% (混合物の全量に対して) を混合して均一液とし、十分に脱泡した後、離型処理を施したガラスモールドとガasketよりなるモールド型に注入した。ついで、40℃から120℃まで徐々に昇温しながら、20時間かけて加熱硬化させた。重合終了後、徐々に冷却し、重合体をモールドより取り出した。得られた樹脂は、無色透明で、耐衝撃性に優れ、屈折率 $n_d = 1.66$ 、アッペ数 $v_d = 35$ であり、熱変形開始温度は107℃であった。染色後の透過率は、ML-Yellowで31%、ML-Redで39%、ML-Blueで43%であり、染色性の総合評価は (○) であった。48時間後の吸水率は0.04%であり、また、表面硬度はHであった。

【0027】実施例6

m-キシリレンジイソシアナート 43.8部 (0.23モル)、1, 2-ビス [(2-メルカプトエチル) チオ]-3-メルカプトプロパン 33.1部 (0.13モル)、ヘキサキス (メルカプトメチル) ベンゼン 5.0部 (0.014モル)、ジブチルチンジラウレート0.01重量% (混合物の全量に対して) を混合して均一液とし、十分に脱泡した後、離型処理を施したガラスモールドとガasketよりなるモールド型に注入した。ついで、40℃から120℃まで徐々に昇温しながら、20時間かけて加熱硬化させた。重合終了後、徐々に冷却し、重合体をモールドより取り出した。得られた樹脂は、無色透明で、耐衝撃性に優れ、屈折率 $n_d = 1.66$ 、アッペ数 $v_d = 33$ であり、熱変形開始温度は109℃であった。染色後の透過率は、ML-Yellowで33%、ML-Redで39%、ML-Blueで45%であり、染色性の総合評価は (○) であった。48時間後の吸水率は0.02%であり、また、表面硬度はHであった。

【0028】実施例7

m-キシリレンジイソシアナート 44.7部(0.24モル)、1,2-ビス〔(2-メルカプトエチル)チオ〕-3-メルカプトプロパン 33.0部(0.13モル)、1,2,4-トリス(メルカプトメチル)シクロヘキサン 8.0部(0.037モル)、ジブチルチンジラウレート0.01重量%(混合物の全量に対して)を混合して均一液とし、十分に脱泡した後、離型処理を施したガラスモールドとガスケットよりなるモールド型に注入した。ついで、40℃から120℃まで徐々に昇温しながら、20時間かけて加熱硬化させた。重合終了後、徐々に冷却し、重合体をモールドより取り出した。得られた樹脂は、無色透明で、耐衝撃性に優れ、屈折率 $n_d = 1.65$ 、アッベ数 $v_d = 33$ であり、熱変形開始温度は107℃であった。染色後の透過率は、ML-Yellowで29%、ML-Redで33%、ML-Blueで45%であり、染色性の総合評価は(○)であった。48時間後の吸水率は0.04%であり、また、表面硬度はHであった。

【0029】実施例8

m-キシリレンジイソシアナート 27.0部(0.14モル)、1,2-ビス〔(2-メルカプトエチル)チオ〕-3-メルカプトプロパン 12.3部(0.048モル)、1,2,4-トリス(メルカプトメチル)シクロヘキサン12.0部(0.056モル)、ジブチルチンジラウレート0.01重量%(混合物の全量に対して)を混合して均一液とし、十分に脱泡した後、離型処理を施したガラスモールドとガスケットよりなるモールド型に注入した。ついで、40℃から120℃まで徐々に昇温しながら、20時間かけて加熱硬化させた。重合終了後、徐々に冷却し、重合体をモールドより取り出した。得られた樹脂は、無色透明で、耐衝撃性に優れ、屈折率 $n_d = 1.65$ 、アッベ数 $v_d = 34$ であり、熱変形開始温度は116℃であった。染色後の透過率は、ML-Yellowで28%、ML-Redで31%、ML-Blueで38%であり、染色性の総合評価は(○)であった。48時間後の吸水率は0.05%であり、また、表面硬度はHであった。

【0030】実施例9

m-キシリレンジイソシアナート 22.4部(0.12モル)、1,2-ビス〔(2-メルカプトエチル)チオ〕-3-メルカプトプロパン 16.5部(0.07モル)、1,3,5-トリス(メルカプトメチル)シクロヘキサン 4.0部(0.018モル)、ジブチルチンジラウレート0.01重量%(混合物の全量に対して)を混合して均一液とし、十分に脱泡した後、離型処理を施したガラスモールドとガスケットよりなるモールド型に注入した。ついで、40℃から120℃まで徐々に昇温しながら、20時間かけて加熱硬化させた。重合終了後、徐々に冷却し、重合体をモールドより取り出し

た。得られた樹脂は、無色透明で、耐衝撃性に優れ、屈折率 $n_d = 1.65$ 、アッベ数 $v_d = 33$ であり、熱変形開始温度は111℃であった。染色後の透過率は、ML-Yellowで29%、ML-Redで35%、ML-Blueで44%であり、染色性の総合評価は(○)であった。48時間後の吸水率は0.05%であり、また、表面硬度はHであった。

【0031】実施例10

m-キシリレンジイソシアナート 29.2部(0.16モル)、1,2-ビス〔(2-メルカプトエチル)チオ〕-3-メルカプトプロパン 23.4部(0.09モル)、2,6,2",6"-テトラキス(メルカプトメチル)-1,1:3,1"-テルフェニル 4.1部(0.01モル)、ジブチルチンジラウレート0.01重量%(混合物の全量に対して)を混合して均一液とし、十分に脱泡した後、離型処理を施したガラスモールドとガスケットよりなるモールド型に注入した。ついで、40℃から120℃まで徐々に昇温しながら、20時間かけて加熱硬化させた。重合終了後、徐々に冷却し、重合体をモールドより取り出した。得られた樹脂は、無色透明で、耐衝撃性に優れ、屈折率 $n_d = 1.66$ 、アッベ数 $v_d = 31$ であり、熱変形開始温度は112℃であった。染色後の透過率は、ML-Yellowで33%、ML-Redで39%、ML-Blueで47%であり、染色性の総合評価は(○)であった。48時間後の吸水率は0.05%であり、また、表面硬度はHであった。

【0032】比較例1

m-キシリレンジイソシアナート 17.9部(0.11モル)、1,2,4-トリス(メルカプトメチル)シクロヘキサン 16.0部(0.063モル)を混合して均一液とし、十分に脱泡した後、離型処理を施したガラスモールドとガスケットよりなるモールド型に注入した。ついで、40℃から120℃まで徐々に昇温しながら、20時間かけて加熱硬化させた。重合終了後、徐々に冷却し、重合体をモールドより取り出した。得られた樹脂は、黄色に着色し、極めて脆く、実用に適さなかった。屈折率 $n_d = 1.66$ 、アッベ数 $v_d = 36$ であり、熱変形開始温度は132℃であった。染色後の透過率は、ML-Yellowで68%、ML-Redで75%、ML-Blueで78%であり、染色性の総合評価は(×)であった。48時間後の吸水率は0.2%であり、また、表面硬度はHであった。

【0033】比較例2

m-キシリレンジイソシアナート 20.1部(0.11モル)、1-(2-メルカプトエチルオキシ)-2,4-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン 17.5部(0.07モル)を混合して均一液とし、十分に脱泡した後、離型処理を施したガラスモールドとガスケットよりなるモールド型に注入した。ついで、40℃から12

0℃まで徐々に昇温しながら、20時間かけて加熱硬化させた。重合終了後、徐々に冷却し、重合体をモールドより取り出した。得られた樹脂は、耐衝撃性に優れるものの、白濁していた。屈折率 $n_d = 1.66$ 、アッペ数 $v_d = 33$ であり、熱変形開始温度は130℃であった。染色後の透過率は、ML-Yellowで81%、ML-Redで78%、ML-Blueで84%であり、染色されず、染色性の総合評価は(×)であった。48時間後の吸水率は0.2%であり、また、表面硬度はHであった。

【0034】比較例3

m-キシリレンジイソシアナート 64.1部(0.34モル)、ペンタキス(メルカプトメチル)ベンゼン 36.0部(0.14モル)を混合して、十分に脱泡した後、離型処理を施したガラスモールドとガスケットよりなるモールド型に注入した。ついで、40℃から120℃まで徐々に昇温しながら、20時間かけて加熱硬化させた。重合終了後、徐々に冷却し、重合体をモールドより取り出した。得られた樹脂は、ペンタキス(メルカプトメチル)ベンゼンが完全には溶解しておらず、不均一で、黄褐色に濁り、全く実用に適さなかった。

【0035】比較例4

m-キシリレンジイソシアナート 65.4部(0.35モル)、1,2-ビス[(2-メルカプトエチル)チオ]-3-メルカプトプロパン 60.1部(0.23モル)、ジブチルチンジラウレート0.1重量%(混合物の全量に対して)を混合して均一液とし、十分に脱泡した後、離型処理を施したガラスモールドとガスケットよりなるモールド型に注入した。ついで、40℃から120℃まで徐々に昇温しながら、20時間かけて加熱硬化させた。重合終了後、徐々に冷却し、重合体をモールドより取り出した。得られた樹脂は、無色透明で、耐衝撃性に優れ、屈折率 $n_d = 1.66$ 、アッペ数 $v_d = 33$ であり、熱変形開始温度は84℃であった。95℃の

染色浴で染色するとレンズは変形した。染色後の透過率は、ML-Yellowで24%、ML-Redで31%、ML-Blueで40%であり、染色性の総合評価は(○)であった。

【0036】比較例5

m-キシリレンジイソシアナート 17.9部(0.095モル)、1,2-ビス[(2-メルカプトエチル)チオ]-3-メルカプトプロパン 15.7部(0.062モル)、1,2,4-トリス(メルカプトメチル)シクロヘキサノール0.60部(0.0024モル)、ジブチルチンジラウレート0.01重量%(混合物の全量に対して)を混合して均一液とし、十分に脱泡した後、離型処理を施したガラスモールドとガスケットよりなるモールド型に注入した。ついで、40℃から120℃まで徐々に昇温しながら、20時間かけて加熱硬化させた。重合終了後、徐々に冷却し、重合体をモールドより取り出した。得られた樹脂は、無色透明で、屈折率 $n_d = 1.65$ 、アッペ数 $v_d = 33$ であり、熱変形開始温度は88℃であった。95℃の染色浴で染色するとレンズは変形した。染色後の透過率は、ML-Yellowで24%、ML-Redで30%、ML-Blueで34%であり、染色性の総合評価は(○)であった。48時間後の吸水率は0.2%であり、また、表面硬度はHであった。

【0037】

【発明の効果】本発明の三成分を含む単量体混合物からなる高屈折率プラスチックレンズ用組成物を重合して得られる含硫ウレタン樹脂からなるプラスチックレンズは、一般式(1)のポリイソシアナートと式(2)のポリチオールとを重合して得られるプラスチックレンズの諸物性を、なんら損なうことなく、しかも、その欠点である耐熱性を改善した、極めて優れた高屈折率プラスチックレンズである。